

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

на тему:

«ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ СФЕР ЗАСТОСУВАННЯ ХЛОРИДМАГНІЄВИХ РОЗЧИНІВ»

Виконала:

Студентка IV курсу, групи Х-41

Спеціальності 102 – Хімія

Рацин Руслана

Керівник: доцентка кафедри хімії,

к.т.н. Хацевич О.М.

Рецензент: доцентка кафедри хімії,

к.т.н. Федорченко С.В.

м. Івано-Франківськ, 2023

Прикарпатський національний

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії
Освітній рівень бакалавр
Спеціальність 102 - Хімія

Затверджено на засіданні
кафедри хімії
Протокол № 1 від ____ 2022 р.
Завідувач кафедри
проф. Миронюк І.Ф.
(прізвище, ініціали) (підпис)
“ ” 2022 р.

З А В Д А Н Н Я НА КУРСОВУ РОБОТУ ДЛЯ СТУДЕНТКИ Рацин Руслани

1. Тема роботи

Дослідження нових сфер застосування хлоридмагнієвих розчинів

Керівник роботи Хацевич Ольга Мирославівна, к.т.н., доцент кафедри хімії

2. Перелік питань, які необхідно розробити

1. Нові напрямки в застосуванні хлоридмагнієвих розчинів.
2. Способи отримання шаруватих подвійних гідроксидів
3. Практичні сфери застосування шаруватих подвійних гідроксидів
4. Застосування магній хлоридних розчинів як проміжних продуктів при отриманні магній гідроксиду та магній оксиду.

3. Дата видачі завдання _____ р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Огляд інформаційних джерел, систематизація матеріалів за тематикою роботи.	лютий	Рукопис
2.	Систематизація основних методів отримання неорганічних функціональних матеріалів (шаруватих подвійних гідроксидів LDHs).	березень	Рукопис
3.	Можливість практичного застосування шаруватих подвійних гідроксидів (LDHs) на основі сполук магнію.	квітень	Рукопис
4.	Застосування магній хлориду як проміжного продукту при отриманні магній гідроксиду та оксиду магнію. Інші сфери застосування хлориду магнію.	травень	Рукопис
5.	Формулювання висновків. Оформлення роботи, демонстраційного матеріалу.	травень	Рукопис презентація

Студентка _____ Рацин Р. Р.
Керівник роботи _____ Хацевич О. М.

Актуальність теми. На сьогоднішній день, інноваційні технології є актуальними напрямками розвитку будь-якої країни. Ці перспективні нові технології мають потенціал радикально змінити умови виробництва та спосіб життя сучасного суспільства. Серед таких сучасних технологій можна виокремити біо- і нанотехнології, інформаційні технології та генну інженерію. Розвиток та використання нових функціональних матеріалів також є перспективним напрямом досліджень, оскільки понад 30% патентів на винаходи у світі виділяються саме в цій галузі. Цей факт підтверджується зростаючою динамікою інноваційних матеріалів на світових ринках. Останнім часом спостерігається значний прогрес у виробництві сучасних неорганічних матеріалів, таких як композиційні та біоматеріали (скло, кераміка), матеріали для мікроелектроніки, волоконної оптики, каталізатори, сорбенти та інші функціональні матеріали. Розробка інноваційних методів та технологій для створення сучасних функціональних неорганічних матеріалів є одним з найперспективніших напрямків у хімічному матеріалознавстві в наш час. А ще дуже важливим є використання при створенні таких матеріалів доступної сировини, або техногенних відходів, що забезпечує підтримку екологічного напрямку в сучасному виробництві.

Об'єкт дослідження - аналіз інноваційних підходів до синтезу та вивчення властивостей нових неорганічних матеріалів.

Предмет дослідження - пошук сфер застосування хлоридмагнієвих розчинів з метою вирішення екологічних проблем.

Мета роботи – дослідження можливостей застосування хлоридмагнієвих розчинів для створення твердих основ у вигляді гідроксидів (аніонних глини), які мають високоорганізовану однорідну нанопористу структуру з контрольованою пористістю. Такі особливі властивості дозволяють застосовувати гідроксиди у різних сферах, зокрема:

- як сорбенти можуть бути використані для переробки та утилізації промислових і побутових відходів, зокрема радіоактивних ізотопів, рідкісних та

розсіяних елементів, сприяти їх безпечному зберіганню, що неможливо реалізувати з використанням традиційних сорбентів.

- нанокаталізатори (мають високу активність і вищу селективність, можуть бути використані в органічному та нафтохімічному синтезі), також можуть бути використані як прекурсори каталізаторів, де можна контролювати параметри поверхні та пор, для досягнення певних каталітичних властивостей.
- антациди, що використовуються у медичних препаратах і є безпечні для живих організмів.

Відповідно до поставленої мети необхідно вирішити наступні **завдання**:

- проаналізувати і систематизувати класифікацію нових функціональних неорганічних матеріалів та способи їх одержання;
- розглянути загальну характеристику методів дослідження нових функціональних матеріалів;
- підібрати і проаналізувати методики синтезу нових функціональних матеріалів;
- розглянути хлоридмагнієві розчини як вихідну сировину для одержання нових функціональних матеріалів (гідроксиду магнію та подвійних шаруватих гідроксидів) для вирішення екологічних проблем.

Обґрунтованість, точність і ступінь достовірності результатів

Ці дані базуються на літературних джерелах, які були схвалені Міністерством освіти та науки України, а також на опублікованих статтях та патентах. Крім того, використовувалися відомі затверджені та перевірені методики аналізів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Здійснено узагальнення та систематизацію інформації, яка стосується класифікації нових функціональних матеріалів, а також методів їх синтезу та аналізу. Проаналізовано можливі сфери застосування хлоридмагнієвих розчинів у сучасному матеріалознавстві.

Робота має практичне значення через використання її матеріалів під час лабораторних занять у курсі "Методи дослідження неорганічних матеріалів". Вона також корисна для виконання курсових і дипломних робіт студентами спеціальності 102 - Хімія, які займаються даною тематикою. Також у роботі вперше систематизовано нові напрямки використання хлоридмагнієвих

розчинів, що є побічними продуктами при перероблення полімінеральної сировини на калійні добрива.

Особистий внесок здобувача: здійснено аналітичний огляд інформаційних джерел, освоєно принцип роботи спектрофотометра Ulab 102UV, підібрано методики синтезу та аналізу неорганічних функціональних матеріалів, які випробувано в лабораторних умовах.

Структура та обсяг роботи. Бакалаврська робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних інформаційних джерел, розміщених на 56 сторінках, містить 3 таблиці, 25 рисунків.

Розділ 1

КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПОТРЕБИ У СТВОРЕННІ НОВИХ СОРБЕНТІВ

1.1. Класифікація сучасних неорганічних матеріалів.

Останнім часом в сучасному матеріалознавстві з'явилися нові напрямки досліджень, які сприяють створенню інноваційних неорганічних матеріалів з потрібними функціональними властивостями.

Коли дослідник розглядає питання створення інноваційних матеріалів, його ціль полягає не лише в синтезі речовин, а в створенні матеріалів з використанням хімічних прекурсорів із специфічними функціональними властивостями, які залежать від їх структури. Речовина має кілька взаємопов'язаних рівнів структури, кожен з яких в кінцевому підсумку впливає на функціональні властивості виготовленого матеріалу. Деякі рівні структури матеріалу можуть бути класифіковані наступним чином:

- Перший рівень структури - кристалічний, коли дослідники розглядають структуру речовини на іонному і атомному рівнях, тобто вони вивчають, як іони, атоми та молекули розташовані у кристалічній ґратці.
- Другий рівень структури пов'язаний з наявністю лінійних дефектів у твердому стані.
- Третій рівень структури пов'язаний з появою макроскопічних дефектів (пор), які виникають у твердих тілах під час їх утворення.

Технологія твердих розчинів, яка базується на кріохімічних процесах (сублімація, кріокристалізація, кріопреципітація, кріоекстракція), є відомою та широко використовується.

Одна з важливих властивостей іонних компонентів - це їх топохімічна пам'ять, яка означає їх здатність запам'ятовувати своє походження та передавати інформацію наступним топохімічним реакціям.

Нанохімія та супрамолекулярна хімія привертають увагу завдяки незвичайним фізичним та хімічним властивостям наноматеріалів. Наноматеріали

складаються з частинок, розмір яких менше 100 нм, і саме в цьому діапазоні спостерігається раптова зміна властивостей майже у всіх речовинах.

Сполуки змінного складу, відомі як бертоліди. Дослідження показують, що майже всі сполуки з іонним зв'язком, отримані шляхом твердофазного синтезу, мають змінний склад.

Неорганічні біоматеріали. З використанням сучасних технологій можна отримувати важливі та перспективні біоматеріали, такі як біокераміка на основі фосфатів кальцію, біоцементи для стоматології, біокомпозити, біосенсиори та онкомаркери.

Існує досить багато класифікацій функціональних матеріалів в сучасному матеріалознавстві, розглянемо одну з них, за якою всі функціональні матеріали можна класифікувати на:

- композиційні матеріали;
- «розумні» матеріали;
- наноматеріали і супрамолекулярні ансамблі;
- біоматеріали;
- магнітні матеріали;
- напівпровідникові матеріали;
- каталізатори та сорбенти;
- мембрани.

1.2. Методи синтезу неорганічних функціональних матеріалів.

Метою синтезу нових функціональних матеріалів є отримання матеріали із заданими властивостями, у кожному окремому випадку є свої особливості. Неорганічний синтез традиційно включає загальновідомі стадії, зокрема розрізняють наступні:

- підготовка вихідної сировини (подрібнення, очищення, розчинення);
- синтез матеріалу;
- виділення кінцевого продукту, очищення за необхідності;
- висушування, термообробка, подрібнення, пакування.

1.3. Загальний огляд проблеми очищення води.

Водне середовище є одним з найважливіших ресурсів на планеті, його якість має прямий вплив на здоров'я людей, екологічну стійкість та розвиток суспільства. Очищення води є невід'ємною складовою процесу досягнення безпечного та доступного питного водопостачання. Проте існують численні загрози для якості води, такі як викиди промислових стоків, залишки фармацевтичних препаратів, пестициди, важкі метали та багато інших забруднювачів, які можуть потрапляти у водні джерела. Ці шкідливі компоненти можуть мати негативний вплив на здоров'я людей та екосистему в цілому.

Основні методи очищення води, такі як фільтрація, використання хімічних реагентів та осадження, мають свої обмеження та недоліки. Тому постійно виникає потреба в розробці та вдосконаленні нових ефективних технологій очищення води. Розвиток нових сорбентів є ключовим аспектом в розробці сучасних методів очищення води. Сорбенти є матеріалами, здатними зв'язувати, адсорбувати або абсорбувати забруднювачів води. Існуючі сорбенти не завжди можуть ефективно впоратись з новими типами забруднень або мають обмежену вибірковість до конкретних речовин.

Розробка нових сорбентів, зокрема шаруватих подвійних гідроксидів магнію, має на меті створення матеріалів з високою сорбційною потужністю, вибірковістю та стабільністю, які здатні видалити різноманітні забруднювачі з води. Шаруваті подвійні гідроксиди магнію виявляють потенціал як ефективні сорбенти для очищення води з різних типів забруднень.

1.4. Роль шаруватих подвійних гідроксидів магнію в процесі очищення води.

Шаруваті подвійні гідроксиди магнію (ШПГ Mg) відіграють важливу роль в процесі очищення води. Вони використовуються як ефективні коагулянти для видалення забруднень із водних джерел. Коли ШПГ Mg додають до води, вони утворюють флокули - великі агрегати забруднень, які можуть бути легше видалені за допомогою процесів фільтрації або осадження.

Очищення води за допомогою ШПГ Mg здійснюється через процеси коагуляції, флокуляції і осадження. Коли ШПГ Mg додають до води, вони реагують з розчиненими речовинами і утворюють нерозчинні флоки. Ці флоки потім осідають або можуть бути видалені за допомогою фільтрації. Таким чином, ШПГ Mg допомагають видалити забруднення з води, покращуючи її якість і забезпечуючи безпечну для споживання або використання воду.

Застосування ШПГ Mg у процесі очищення води є поширеним і ефективним методом, який допомагає зберегти природні водні ресурси та забезпечити людей чистою і безпечною водою для споживання. ШПГ Mg можуть бути використані для очищення питної води, води в басейнах і ставках, води у промислових процесах та води, що використовується в сільському господарстві. Очищення води з використанням ШПГ Mg є екологічно безпечним процесом, оскільки ці матеріали є природними і безпечними для довкілля. Крім того, вони можуть бути відновлені або видалені після використання.

Узагалі, роль шаруватих подвійних гідроксидів магнію в процесі очищення води полягає в їх здатності коагулювати і знешкоджувати забруднення, розчинені речовини та мікроорганізми, що дозволяє отримати високу якість води для різних потреб.

Розділ 2

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ МАГНІЮ, РОЛЬ МАГНІЮ У СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСАХ ПРИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

2.1. Загальна характеристика шаруватих подвійних гідроксидів.

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) – це нові каталізаторні матеріали з молекулами води, що містяться у внутрішній оболонці та вищою аніонообмінною здатністю. Вони широко використовуються як каталізаторні матеріали завдяки своїй високій питомій поверхні, екологічності, меншій вартості та нетоксичності. Однак менша площа поверхні та вилуговування іонів металу з композитів ШПГ знижують ефективність процесу каталізу. Модифікація матеріалів ШПГ з іншими матеріалами може покращити властивості поверхні композиту та каталітичні характеристики. Цей огляд має на меті узагальнити останні досягнення у галузі наноструктурованих модифікованих ШПГ матеріалів, їх класифікацію, синтез та методи їх аналізу. Також розглянуто застосування наноструктурованих модифікованих ШПГ матеріалів як каталізаторів у розширеному процесі окиснення (AOPs) для видалення різних органічних забруднювачів.

Структура ШПГ магнію базується на архітектурі шарів, де шари гідроксидних груп (OH^-) та іонів магнію (Mg^{2+}) розташовані послідовно. Ця структура утворює листоподібні шари, що можуть бути дисперговані або накладені один на одного. Кожен шар є електрично зарядженим, але загальна структура є електрично нейтральною, як показано на рисунку 2.1.

Хімічна формула $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$, де катіони M^{II} і M^{III} є двовалентними та тривалентними катіонами металів у листі відповідно, x – співвідношення M^{3+} : ($\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$), а A^{n-} – міжшаровий аніон. Гнучкість хімічного складу (поєднання різних M^{2+} та M^{3+}) робить LDH корисними для різноманітних застосувань.

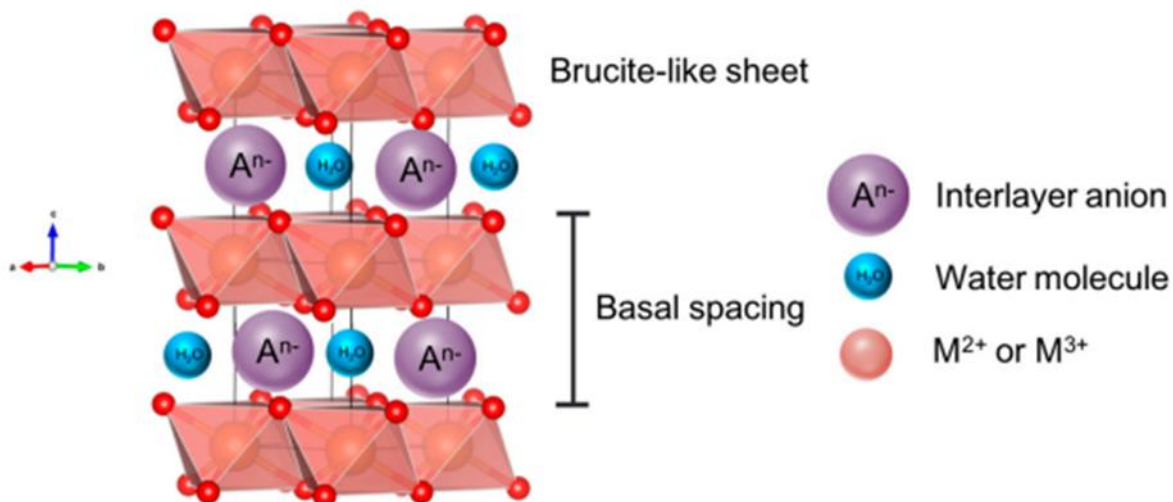


Рис. 2.1. Схематичне зображення шаруватих подвійних гідроксидів (LDH).

Хімічні властивості ШПГ магнію визначаються їх спроможністю до іонного обміну, здатністю адсорбувати різноманітні речовини та їхніми каталітичними властивостями. Завдяки присутності іонних зарядів на поверхні шарів, ШПГ можуть іонно зв'язувати різні речовини, зокрема іони металів, органічні сполуки та багато інших забруднюючих речовин. Це робить їх ефективними сорбентами у процесах очищення води і виробничих процесах.

Додатково, ШПГ магнію мають хорошу стабільність у широкому діапазоні рН, що дозволяє їх використовувати в різних середовищах. Вони також можуть бути модифіковані шляхом іонного обміну, заміни іонів в основній структурі ШПГ іншими іонами. Це дозволяє налаштувати їхні хімічні властивості і покращити їхню ефективність у конкретних додаткових застосуваннях.

Одним з головних аспектів досліджень є сорбційні властивості ШПГ. Ці матеріали мають велику питому поверхню, що сприяє їх здатності до поглинання різноманітних забруднюючих речовин з розчинів. ШПГ можуть сорбувати як орієнтовані йони, органічні сполуки, важкі метали, радіонукліди та інші забруднюючі речовини. Це робить їх цінними матеріалами для очищення води, відновлення ресурсів та утилізації відходів.

Літературні джерела також описують різні методи синтезу ШПГ та їх модифікації для поліпшення сорбційних властивостей. Наприклад, можуть

використовуватись різні прекурсори, розчини, температури та інші фактори для контролю розміру, морфології та хімічного складу ШПГ.

Загалом, огляд шаруватих подвійних гідроксидів та їх сорбційних властивостей допомагає збільшити наше розуміння цих матеріалів, їх можливостей та застосування в сфері очищення води. Він слугує основою для подальших досліджень та розвитку нових технологій в цій області.

2.2. Методи отримання шаруватих подвійних гідроксидів магнію

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) магнію можна отримати за допомогою різних методів, включаючи хімічні синтези та методи гідротермальної обробки. Ось декілька описів методів отримання ШПГ магнію:

2.2.1. Метод осадження з розчину

ШПГ магнію можна отримати шляхом хімічного осадження з розчину солей магнію та лужних реагентів, таких як натрій або калій гідроксиди. У цьому методі іони магнію та гідроксидні іони реагують у розчині, утворюючи шари гідроксидів магнію. ШПГ легко отримують шляхом спільного осадження при змінному або постійному рН, що відповідає умовам високого та низького перенасичення. Використовуючи цю техніку, розчин основи додають до розчину, що містить суміш солей $M(II)$ і $M(III)$, шляхом титрування або спільного осадження зі змінним значенням рН. Як правило, в основному утворюються гідроксиди $M(III)$, а додавання більшої кількості основи призводить до перетворення в ШПГ. Зазвичай цей підхід закінчується отриманням «забруднених» кінцевих продуктів з нижчою кристалічністю.

Для утворення чистого ШПГ з оптимальною хімічною однорідністю пропонується спільне осадження при постійному рН. Це дозволяє утворювати багато ШПГ з супроводжуваними карбонатними, хлоридними або нітратними аніонами. рН реакції підтримують одночасним додаванням розчину основи (наприклад, $NaOH$, KOH і $NaHCO_3$) і змішаного розчину солі металу. Слід зазначити, що рН спільного осадження має великий вплив на хімічну речовину, структурні та текстурні особливості фаз. Цей процес підходить для оптимізації

хімічного складу ШПГ щодо співвідношення M^{II}/M^{III} та для створення ШПГ з потрібною та четвертинною хімічними структурами.

Слід зазначити, що спільне осадження в присутності органічних аніонів утворює різноманітний набір органічно змінених матриць ШПГ. Наприклад, полі(бутилметакрилат), поверхнево-активні речовини, барвники, ліки, амінокислоти та біополімери були вставлені в цей процес у ШПГ. Цей метод може бути обмежений конкурентними реакціями, такими як осадження солей металів у випадку оксоаніонів (наприклад, фосфат і оксометалати) або комплексоутворення катіонів металів карбоксильними групами (тарtrat, EDTA тощо) у деяких випадках. У цих сценаріях альтернативним шляхом є аніонний обмін попередників хлоридів або нітратів ШПГ. Різні гібридні каталізатори ШПГ, такі як CuFe LDH-CNT, NiFe-LDH/rGO, ZnFe-LDH/GO та ZnFe-LDH/GO, нанесені на скляну підкладку (ZnFe-LDH/GO /GS) синтезуються технікою співосадження.

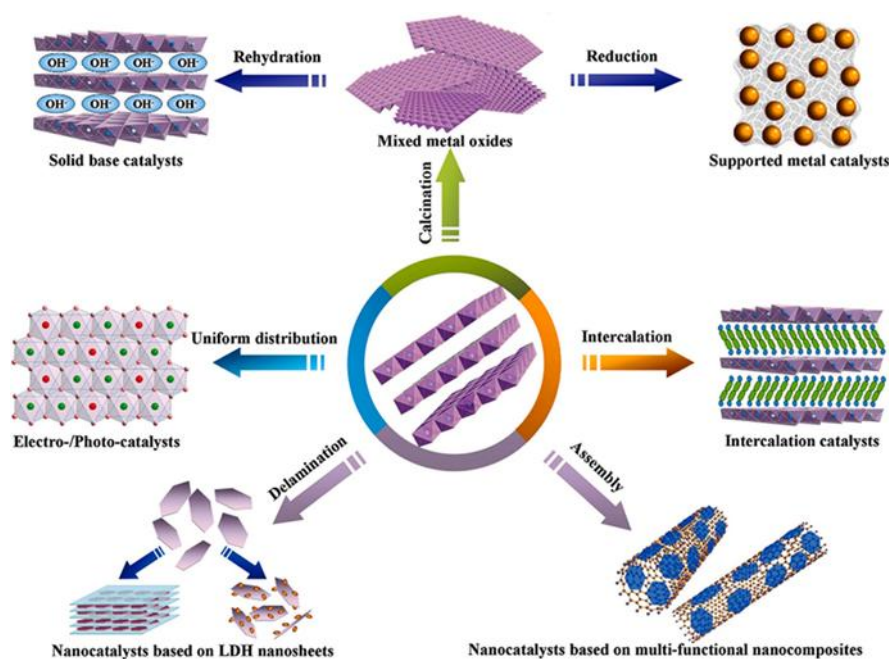


Рис. 2.2. Основні методи утворення каталізаторів на основі ШДГ.

2.2.2. Метод гідротермальної обробки.

Гідротермальний синтез має подібні особливості в порівнянні з технікою спільного осадження, при якій два розчини, що містять солі металів M^{II} і M^{III} , по краплях вводять в іншу основу, що містить в розчині та піддається інтенсивному переміщенню при кімнатній температурі. Потім, після заливання в автоклав з

тефлоновим покриттям, суспензію нагрівають при температурі 100–180 °C протягом 10–48 год після іонів металу. Величина рН супернатанту коливається від 8 до 10. За допомогою центрифугування тверду речовину, що випала в осад, збирають, ретельно промивають етанолом та деіонізованою водою, а потім сушать у печі протягом ночі.

У порівнянні з методом спільного осадження, гідротермальний метод найкраще використовувати для синтезу ШПГ з однорідною морфологією та висококристалічною структурою. Сольвотермічний метод можна розглядати як метод синтезу, в якому хімічні реакції відбуваються в закритій системі розчинників при стандартних тисках і температурах вище точки кипіння. У цій техніці синтезу органічні розчинники (наприклад, спирт або гліцерин) використовуються в неводних розчинах при майже вищих температурах, тоді як гідротермальний метод — це синтез шляхом хімічних реакцій у водних розчинах у закритих посудинах і температурах вище температура кипіння води.

Останнім часом вчені відзначають важливість одержання неорганічних наноматеріалів за допомогою сольвотермальних та гідротермальних реакцій, на основі яких ефективно синтезуються сучасні зелені та високотехнологічні матеріали. Основною логікою цього етапу та значного досягнення в отриманні наноматеріалів є простота обробки, яка включає менше споживання енергії, нижчу температуру процесу, що не створює несприятливого впливу на навколишнє середовище, і, що більш важливо, вищий ступінь кристалічності матеріалу, який може бути досягнуто легко.

У всіх цих методах важливим кроком є контроль над умовами синтезу, такими як реагенти, концентрація розчинів, температура, тиск і тривалість реакції. Це дозволяє досягти бажаної структури та властивостей ШПГ магнію.

2.3. Методи дослідження впливу сорбентів на очищення води.

Вплив сорбентів на очищення води може бути досліджено за допомогою різних методів, які дозволяють вивчити їхню ефективність, механізми сорбції та інші параметри. Нижче наведено кілька методів, які можна використовувати для дослідження впливу сорбентів на очищення води:

2.3.1. Колонкові експерименти. Цей метод передбачає використання спеціальних колонок, де проводять сорбцію водних розчинів, що містять забруднюючі речовини, на сорбенті. За допомогою колонкових експериментів можна вивчити кінетику сорбції, залежність від концентрації та інші параметри.

2.3.2. Лабораторні аналізи. За допомогою різних лабораторних аналізів можна визначити концентрацію забруднюючих речовин у воді до та після процесу сорбції. Це дозволить оцінити ефективність сорбенту у видаленні конкретних забруднюючих речовин.

2.3.3. Фізико-хімічні характеристики. Дослідження фізико-хімічних характеристик сорбенту, таких як поверхнева площа, пористість, хімічний склад тощо, може надати важливу інформацію про його сорбційні властивості та можливості використання у процесі очищення води.

2.3.4. Аналіз зміни параметрів води. Дослідження впливу сорбентів можна проводити шляхом вимірювання змін певних параметрів води, таких як рН, провідність, концентрація окремих речовин тощо, до та після процесу сорбції. Це дозволить оцінити здатність сорбенту до зменшення концентрацій.

2.3.5. Спектроскопічні методи. Використання спектроскопічних методів, таких як УФ-видима спектроскопія, ЯМР, ІЧ-спектроскопія, дозволяє вивчити взаємодію сорбенту з забруднюючими речовинами на молекулярному рівні. Ці методи допомагають ідентифікувати зміни у структурі сорбенту та встановити механізм сорбції.

2.3.6. Математичне моделювання. Математичне моделювання може бути використане для прогнозування ефективності сорбційного процесу та оптимізації умов його проведення. Це дозволяє оцінити вплив різних факторів, таких як концентрація забруднюючих речовин, рН розчину, час контакту та інші, на ефективність сорбції.

Обґрунтування вибору методів дослідження впливу сорбентів на очищення води повинне базуватися на цілях дослідження, доступних ресурсах та можливостях проведення експериментів. Комбінація різних методів дослідження може забезпечити більш повне розуміння впливу сорбентів на очищення води та дозволити отримати надійні результати. Вибір методів дослідження відіграє

важливу роль та має суттєве значення при оцінці властивостей синтезованого сорбенту.

2.4. Застосування подвійних шаруватих гідроксидів як сорбентів нафталіну та інших органічних молекул.

Проведено дослідження, спрямоване на вирішення екологічних проблем, зв'язаних із видаленням нафталіну з газової фази до безпечних рівнів. Для очищення газових викидів від нафталіну до значень, які наближаються до безпечних норм, було розроблено комплекс заходів, включаючи глибоке охолодження. Крім того, для досягнення значень безпечних норм і нижче було запропоноване використання шаруватих подвійних гідроксидів, що мають міжплощинні відстані, відповідні розмірам молекул нафталіну.

Були проведені експерименти щодо сорбції нафталіну та β -нафтолу на шаруватих подвійних гідроксидах. Порівняння з β -нафтолом було обрано для дослідження, оскільки сорбція цих речовин протікає по-різному. Після завершення процесу сорбції було визначено питому поверхню та здійснено вимірювання міжплощинних відстаней. Розміри внутрішнього простору були виміряні за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 3.1). Три наведені на рентгенограмах зображення були дуже подібні, що свідчить про незначні зміни у структурі. На виділеній вставці було помітно, що інтенсивність зменшується, а пік при 118 градусах зміщується в напрямку менших кутів. Це зсув вліво вказує на збільшення міжплощинної відстані і свідчить про проникнення органічних речовин у структуру решітки. Це підтверджується схожими зсувами при значеннях кутів 43, 61 і 62 градуси. З рентгенограм видно, що найбільші зміни спостерігаються при сорбції нафтолу. Це пояснюється тим, що ароматичні кільця нафталіну, які адсорбуються, розташовуються паралельно до неорганічних шарів, незалежно від концентрації активних центрів. Взаємодія електронів ароматичних кілець з шарами матриці призводить до зміни міжплощинної відстані.

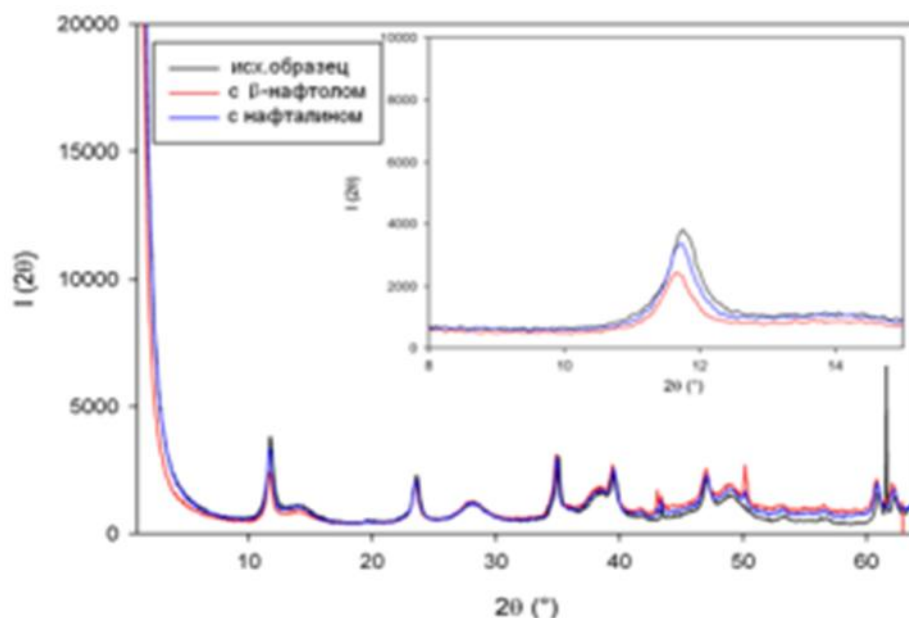


Рис. 2.3. Рентгенограма Mg-Al-шаруватого подвійного гідроксиду [25].

Адсорбовані ароматичні кільця нафталіну розташовуються паралельно неорганічним шарам незалежно від концентрації активних центрів. Міжплощинна відстань в LDH становить приблизно 7 Å, що можна порівняти з "товщиною" ароматичного кільця, що складає приблизно 3,5 Å, і діаметром молекули бензолу, що становить 7,1 Å. У випадку β-нафтолу паралельне розташування площин спостерігається лише на початковій стадії іонного обміну. При паралельному розташуванні ароматичних кілець нафталіну міжплощинна відстань становить 9,0 Å, а при перпендикулярному - 19,0 Å. Ефективна площа для β-нафтолу складає 9,89 Å. З часом встановлюється рівновага, супроводжується збільшенням міжплощинної відстані та збільшенням доступних для молекул β-нафтолу активних центрів. Цей процес також супроводжується збільшенням питомої поверхні LDH. Для моделювання промислового процесу сорбції нафталіну була запропонована схема (див. рис.2.4). Через посудину, на дні якої знаходився нафталін, над нафталіном продувалося повітря, проходило через трубу і надходив до реактора, заповненого сорбентом.

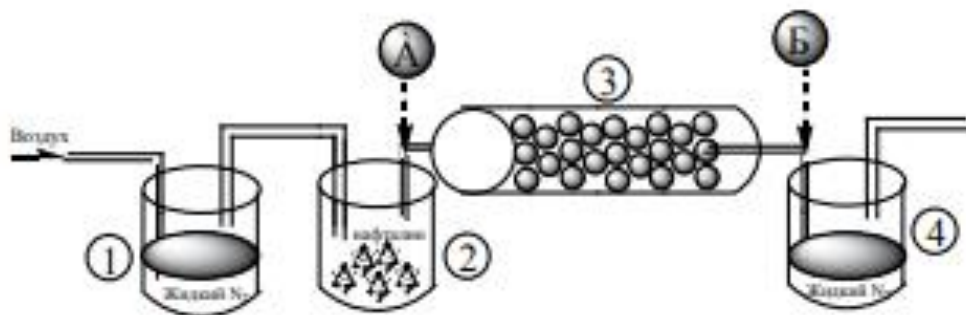


Рис. 2.4. Схема лабораторної установки з адсорбції нафталіну.

1 – осушувач повітря; 2 – ємність з нафталіном; 3 – адсорбер; 4 – накопичувач нафталіну. А та Б – точки відбору проб для хроматографії.

Перед поступанням в адсорбер, повітря попередньо звільнялося від вологи шляхом пропускання через осушувач. Потім потік, що містить пари нафталіну, вводився в адсорбер. На вході адсорбера бралися зразки для хроматографічного аналізу. Температура на вході та виході контролювалася. Стабільний режим досягався протягом приблизно 0,5 години. На виході з адсорбера також збиралися зразки для хроматографії, але концентрація нафталіну була нижчою за межу визначення. Тому газовий потік проходив через кріоскопічну пастку, де накопичений нафталін розчиняли у діетиловому ефірі і піддавали хроматографуванню. Швидкість газового потоку становила 0,05 м/с, початкова концентрація нафталіну становила 0,23 г/м³, а кінцева концентрація - 0,0012 г/м³. Отримані результати досліджень були використані для розрахунку сорбційного устаткування з метою зниження концентрації викидів нафталіну до вимог, встановлених ГДК. Вихідна концентрація нафталіну визначена як 1000 мг/м³, що свідчить про те, що весь нафталін перебуває у вигляді сублімованих парів, а не у пилоподібному стані, оскільки ця концентрація відповідає рівноважній температурі 304 К (31 °С). На основі проведених досліджень була запропонована технологічна схема, яка включає наступні блоки:

1. Блок фільтрації буде здійснено уловлення пилу та нафталіну у твердому стані. Потім пил повертається на переробку для подальшого використання.
2. Блок первинного охолодження використовується для конденсації парів води та більшої частини нафталіну. З проміжної ємності вода

направляється на біохімічну очистку або скидається у водоймище, а нафталін піддається подальшій переробці.

3. Блок глибокого охолодження використовується для конденсації води та залишкового нафталіну. Вода з проміжної ємності направляється на біохімічну очистку або скидається у водоймище, а нафталін повертається на переробку.
4. Сорбційний блок використовується для поглинання залишкового нафталіну. Відпрацьований сорбент подається на переробку для подальшого використання.

Процес адсорбції нафталіну є еквілібрійним і екзотермічним, що означає, що зниження температури сприяє його збереженню у твердому стані. Таким чином, введення газового потоку в адсорбер при негативній температурі допомагає видаленню нафталіну з газової фази. Оскільки повітря входить в адсорбер при температурі -10°C , основне нагрівання потоку відбувається через теплообмін зі стінками. Для забезпечення неперервної роботи установки необхідно мати щонайменше два адсорбера у схемі. Оскільки час, потрібний для сорбції, значно перевищує час десорбції, встановлення трьох або більше адсорберів не є необхідним. Пропонується використовувати адсорбери з верхнім введенням вихідної суміші. Вони виготовляються зі сталевого листа завтовшки 8-10 мм.

Циліндрична ємність має висоту 4,5 м (висота шару сорбенту - 4,0 м) і внутрішній діаметр 0,5 м. Днище і кришка є напівовальними. Висота кожного шару сорбенту складатиме 0,5 м. Сорбент розміщується у дротяних касетах з нержавіючої сталі, які одночасно служать фільтрами, на розбірних ґратах, розташованих на балках. Ці балки встановлюються на опорах, приварених до стінки корпусу адсорбера. Для запобігання попаданню сорбенту під решітку, дротяні касети виконуються з сітки з нержавіючої сталі з осередками розміром 20×20 мм при діаметрі дроту 1,0 мм.

Для досягнення очищення до значень ГДК і нижче можна використовувати шаруваті подвійні гідроксиди як сорбенти з міжплощинними відстанями, що відповідають розмірам молекул нафталіну.

Розділ 3

ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ І АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Опис проведених досліджень та експериментальних умов одержання ШПГ.

Дослідження проводилися з метою вивчення процесу отримання шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) на основі сполук магнію та їх потенційного застосування як сорбентів для очищення води. Експериментальні умови включали в себе використання різних реагентів, варіацію концентрацій та значення рН середовища, а також різні методи синтезу. Спочатку було визначено оптимальні умови для отримання ШПГ на основі магнію шляхом пробних синтезів. Для цього було використано реагенти, такі як хлорид магнію ($MgCl_2$), натрій гідроксид ($NaOH$) та дистильовану воду. Варіюючи концентрації реагентів та рН середовища, було отримано різні зразки ШПГ. Після отримання зразків ШПГ проводилися фізико-хімічні аналізи, такі як рентгенівська дифрактометрія (XRD), скануюча електронна мікроскопія (SEM) та термогравіметричний аналіз (TGA). Ці аналізи дозволили визначити фазовий склад, морфологію та структуру отриманих ШПГ.

Для експериментальної оцінки отриманих ШПГ як сорбентів для очищення води, було використано модельні розчини з різними забруднюючими речовинами, зокрема, важкими металами, органічними сполуками. Зразки ШПГ були додані до розчинів і залишені протягом певного часу для усунення забруднення. Потім їх було видалено з розчину, а концентрацію забруднюючих речовин виміряно. Цей процес повторювали з різними концентраціями забруднюючих речовин та різними умовами обробки, щоб визначити ефективність ШПГ як сорбентів. Також порівнювалася ефективність ШПГ з іншими комерційними сорбентами, такими як активоване вугілля, оксиди феруму та інші. Це дозволило оцінити переваги та недоліки ШПГ як сорбентів для очищення води.

Під час експериментальних досліджень вивчалася кінетика процесу та механізм забруднення ШПГ. Для цього були виміряні концентрації забруднюючих речовин у розчині в різні моменти часу, що дозволило встановити швидкість та ступінь зменшення забруднення. Також були проведені аналізи зміни рН середовища та впливу інших факторів на ефективність сорбції.

Результати проведених досліджень та експериментів дозволили зробити висновки щодо ефективності ШПГ як сорбента для очищення води на основі сполук магнію. Дослідження також повинні включати економічний аналіз, щоб оцінити ефективність використання ШПГ, порівняно з іншими методами очищення води. Ці результати можуть мати практичне застосування у водопостачанні, водопідготовці та інших галузях, пов'язаних з водоочищенням, так як було встановлено, що шаруваті подвійні гідроксиди на основі сполук магнію є ефективними сорбентами для очищення води. Вони проявили високу здатність до поглинання та утримання різних забруднюючих речовин, зокрема важких металів, іонів фосфатів, органічних речовин та інших забруднень.

Оптимальні умови для отримання ШПГ на основі магнію визначали, враховуючи оптимальні концентрації реагентів та величину рН середовища. Зразки ШПГ виготовляли з різною структурою та морфологією, що впливало на їх сорбційні властивості. Ефективність сорбції оцінювали шляхом вимірювання концентрації забруднюючих речовин до та після контакту з ШПГ. Була встановлена висока здатність ШПГ до поглинання забруднюючих речовин з водних розчинів. Додатково проводилися кінетичні дослідження, щоб встановити швидкість сорбції та оптимальний час контакту.

Порівняльні експерименти з іншими комерційними сорбентами показали, що ШПГ на основі магнію можуть бути конкурентоспроможними засобами очищення води. Вони виявилися ефективнішими, або мають схожі параметри з іншими сорбентами, залежно від типу забруднюючої речовини та умов експерименту.

Дослідження також включали аналіз механізму сорбції та впливу факторів, таких як величина рН середовища, концентрація забруднюючих речовин та інші параметри, на ефективність сорбції ШПГ. Було встановлено, що рН середовища

впливає на зарядовий стан ШПГ та забруднюючих речовин, що проявляється на їх взаємодії та сорбційних властивостях.

Важливе значення має також регенерація ШПГ після сорбції, що полягає у відновленні сорбенту шляхом видалення забруднень з поверхні ШПГ. Для цього використовували різні методи регенерації, включаючи зміну рН середовища, різні розчинники. Ефективність регенерації оцінювалася шляхом вимірювання відновлення сорбційних властивостей ШПГ.

Отримані результати експериментальних досліджень демонструють потенціал шаруватих подвійних гідроксидів на основі сполук магнію як ефективних сорбентів для очищення води. Вони виявили високу сорбційну здатність до різних забруднюючих речовин та мають потенціал для використання у різних сферах, включаючи водопостачання, водопідготовку та інші процеси очищення води. Ці дослідження можуть служити основою для подальшого розвитку технологій синтезу та застосування ШПГ на основі магнію в області водоочищення. Вони сприяють розумінню механізмів сорбції та впливу різних факторів на ефективність сорбентів, що може сприяти вдосконаленню процесів очищення води та покращенню якості питної води.

Основною метою дослідження було знайти аніонні сорбенти, які б дозволяли ефективно видаляти феноли зі стічних вод. Найбільш перспективними сорбентами є сорбенти на основі подвійних гідроксидів металів зі структурою гідротальцитів. Вони є дешевими, доступними та ефективними, універсальними сорбентами, при цьому вони характеризуються високою поглинаючою здатністю, стійкістю до впливів навколишнього середовища і можуть слугувати чудовими носіями для закріплення на поверхні різних сполук при їх модифікуванні.

3.2 Методика експериментів

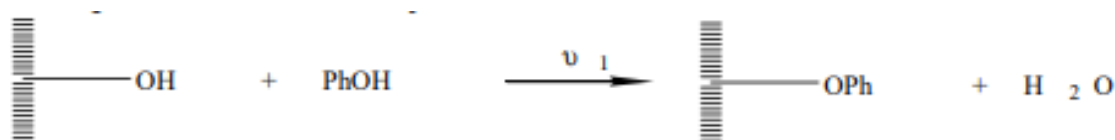
Розчин солей металів з концентраціями, близькими до 100 г/л, взятих у стехіометричних співвідношеннях, під час перемішування вливали в розчин, що містить приблизно двічі більше лужних та карбонатних іонів (кінцеве значення $\text{pH} = 8-10$). Осад кристалізується при нагріванні не менше 18 годин. Чим вища

температура кристалізації та чим більше часу, тим кращий продукт отримується. При низьких температурах можливе утворення побічних, небажаних фаз. Варіюючи перераховані параметри, можна збільшити вихід цільового продукту, покращити властивості та уникнути утворення побічних сполук. В якості осаджувача використовували розчини NaOH та Na₂CO₃. Присутність надлишкової кількості натрій гідроксиду значно збільшує зону кристалізації гідроксокарбонату за рахунок скорочення зони кристалізації гідроксиду алюмінію. Значення рН середовища під час синтезу шарових двошарових гідроксидних каталізаторів має вирішальне значення.

Час осадження становив 24 години, час кристалізації за температури 80 °С становив 96 годин. Отримані зразки промивали до відсутності лужної реакції та сушили при 120 °С до постійної маси. Сорбційні дослідження проводили в періодичних умовах, завантажуючи сорбент у розчин, що містив аніони, та забираючи проби після інтенсивного перемішування протягом певного часу. Початкова концентрація фенолу складала $1,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л, об'єм розчину - 500 мл, маса сорбента - 0,1-0,2 г. Концентрацію фенолу визначали спектрофотометрично (КФК-3) за допомогою п-нітроаніліну в лужному середовищі. У результаті реакції утворюється сполука жовто-коричневого кольору. Вимірювання проводять при довжині хвилі 570 нм. Зразки для визначення повної ємності готувалися витримуванням протягом 48 годин в розчині, що містив 10-кратний надлишок відповідного аніону. Передбачалося, що за зазначений час рівновага встановиться повністю. Після чого зразок оброблявся розчином гідрокарбонату, а кількість десорбованих аніонів визначалась спектрофотометрично.

3.3. Обговорення результатів.

Реакції аніонного обміну для фенолу та його похідних на шаруватих подвійних гідроксидах протікають за наступною схемою:



Оскільки фенол володіє кислотними властивостями, то наведена реакція аніонного обміну протікає майже повністю та незворотно. Фенол відноситься до сильної органічної кислоти і процес іонного обміну протікає дуже швидко. Для визначення кінетичних параметрів процесу були проведені дослідження сорбції фенолів шаруватих подвійних гідроксидів з різною масою сорбенту та з вмістом складу $Mg / (Mg + Al) = 0,72$ моль / моль. Дослідження сорбції фенолів шаруватих подвійних гідроксидів проводили в реакторі змішування з періодичним відбором зразків, а концентрацію фенолу визначали спектрофотометрично.

Отримані дані представлені на рис. 3.1.

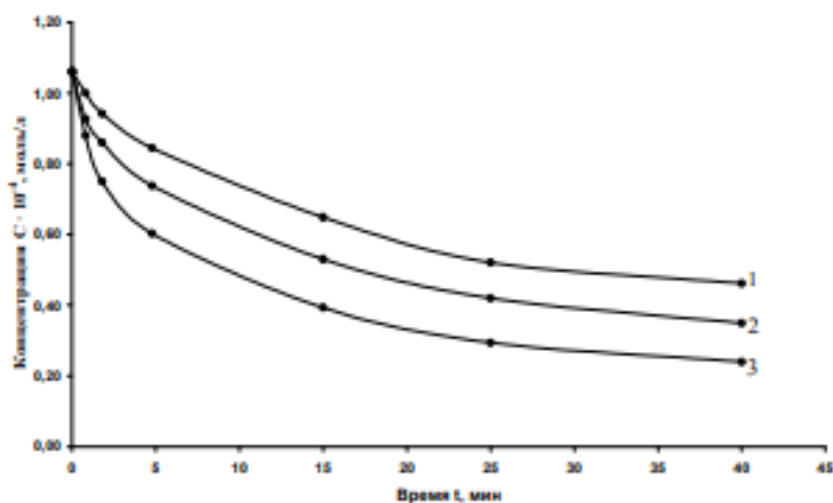


Рис. 3.1 Зміна концентрації фенолу з часом при різній масі сорбенту; 1 - 0,1 г, 2 - 0,15 г, 3 - 0,2 г; ($Mg/(Mg+Al) = 0,72$ моль/моль, $t = 20^\circ C$).

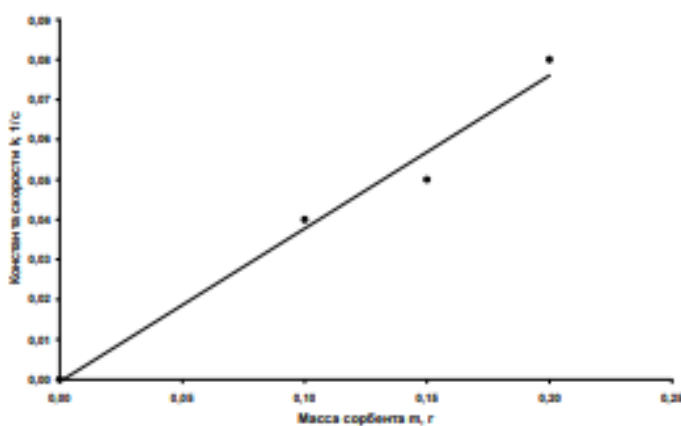


Рис. 3.2 Залежність константи швидкості сорбції фенолу від маси сорбенту ($Mg / (Mg + Al) = 0,72$ моль / моль; $t = 20^\circ C$).

Розрахунковим шляхом були визначені константи швидкості першого порядку сорбції фенолу для різної маси сорбенту з $Mg/(Mg+Al) = 0,72$ моль/моль.

Використовуючи значення констант швидкості першого порядку, була отримана залежність константи швидкості сорбції фенолу від маси сорбенту (рис. 3.2).

Отримані результати експериментів лінійно залежать в координатах $\ln c_0/c$ - t , що свідчить про перший концентраційний порядок за адсорбатом. Представлена кінетична залежність сорбції фенолів говорить про перший порядок за масою сорбента. Для заміни маси сорбентів на концентрації активних центрів у об'ємі розчину використовують значення динамічної ємності для всіх слоїстих подвійних гідроксидів, визначених умовами динамічної рівноваги. (табл. 3.1.)

Таблиця 3.1.

Значення динамічної ємності сорбентів

Mg/(Mg+Al), моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
E, мэкв/г	0,18	0,31	0,36	0,46

Розрахунком було визначено концентрації активних центрів у розчині. Знайдені концентрації активних центрів наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Значення концентрації активних центрів

Mg/(Mg+Al), моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
C а.ц. , ммоль/л	0,036	0,062	0,072	0,092

Кінетичне рівняння другого порядку має вигляд:

$$v = k \cdot C_{\text{PhOH}} \cdot C_{\text{а.ц}}$$

Адсорбційна здатність отриманих сорбентів досліджувалась в реакції фенолів зі слоїстими подвійними гідроксидами відомого складу загальної формули $\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_z$ з різним ступенем ізоморфного заміщення. Досліджувалися кінетичні параметри іонного обміну, фіксувалось вміст поглинутого фенолу у водній фазі після процесу сорбції. За отриманими даними були розраховані значення констант швидкості сорбції фенолу першого порядку для сорбентів з різним мольним вмістом Mg/(Mg+Al). Отримані значення констант швидкості першого порядку представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Значення констант швидкості I порядку для сорбентів з різним вмістом
Mg/(Mg+Al), моль/моль

Mg/(Mg+Al), моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
k' , с ⁻¹	0,03	0,08	0,12	0,16

Знайдені значення констант швидкості другого порядку для фенолів представлені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4.

Значення констант швидкості сорбції II порядку для сорбентів різного складу

Mg/(Mg+Al), моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
k , л/моль·с	833,3	1290,3	1666,7	1739,1

Для досліджених сорбентів була отримана залежність константи швидкості сорбції другого порядку від різного вмісту Mg/(Mg+Al). Для визначення активуючих параметрів процесів сорбції фенолів шаруватих подвійних гідроксидів було досліджено протікання іонного обміну при різних температурах. Залежність швидкості хімічної реакції від температури описується рівнянням Арреніуса. Енергія активації $E = 29,1$ кДж/моль. Отримане значення енергії активації свідчить про те, що реакція протікає в дифузійній області, але вже значно ближче до кінетичної області, ніж інші досліджувані сорбенти, що свідчить про високі кінетичні параметри процесів сорбції фенолу.

3.4 Оцінка ефективності сорбційних властивостей отриманих матеріалів для очищення води.

Оцінка ефективності сорбційних властивостей отриманих матеріалів для очищення води може включати наступні аспекти:

- Сорбційна ємність. Вимірювання сорбційної ємності матеріалу дозволяє визначити його здатність до поглинання забруднюючих речовин з води. Це може

бути оцінено шляхом вимірювання зміни концентрації забруднюючих речовин у розчині до та після контакту з матеріалом.

-Кінетика сорбції. Вивчення кінетики сорбції дозволяє визначити швидкість та час контакту, необхідний для досягнення оптимальної сорбції. Це може бути виміряно шляхом зміни концентрації забруднюючих речовин у розчині протягом певного часу.

-Вплив факторів на сорбцію. Аналіз впливу факторів, таких як рН середовища, температура, концентрація забруднюючих речовин та інші параметри, на ефективність сорбції дозволяє визначити оптимальні умови для використання матеріалу в процесі очищення води.

-Порівняльні дослідження. Порівняння ефективності отриманих матеріалів з іншими комерційними сорбентами може бути проведено для оцінки їх конкурентоспроможності та ефективності в очищенні води.

-Регенерація: Вивчення можливості регенерації сорбенту дозволяє оцінити його життєвий цикл та вартість експлуатації. Це включає оцінку ефективності процесу регенерації та збереження сорбційних властивостей матеріалу після регенерації.

-Селективність: Вивчення селективності сорбенту допомагає визначити його здатність до видалення конкретних забруднюючих речовин з води. Це може бути виміряно шляхом визначення відносної афінності матеріалу до різних типів забруднюючих речовин.

-Стійкість: Дослідження стійкості сорбенту до впливу різних факторів, таких як температура, рН середовища, розчинники та інші, допомагає оцінити тривалість та ефективність використання матеріалу в умовах очищення води.

-Ефективність в реальних умовах: Дослідження ефективності сорбції отриманих матеріалів можуть бути проведені в реальних умовах, використовуючи реальні водні зразки. Це дозволяє оцінити ефективність сорбенту у видаленні різних типів забруднень, що можуть присутні у водних джерелах.

-Економічна оцінка: Оцінка економічної доцільності використання отриманих матеріалів для очищення води включає оцінку вартості синтезу та виготовлення, ефективності використання, тривалості життєвого циклу та інших аспектів.

Ці аспекти оцінки ефективності сорбційних властивостей отриманих матеріалів для очищення води допоможуть зрозуміти їх потенціал та перспективи в практичному застосуванні. Результати досліджень можуть служити основою для подальшого вдосконалення матеріалів та розвитку ефективних технологій очищення води.

3.5. Синтез ШПГ на основі магнію

Стратегія синтезу Mg-Al-CO₃ шаруватих подвійних гідроксидів (LDHs), які були протестовані у цьому дослідженні, спочатку була розроблена для видалення токсичних аніонів з води, насамперед, арсенату. Приготування цього матеріалу було детально описано в літературних джерелах, а його адсорбційні властивості до кількох аніонів були представлені у роботі. Було встановлено кілька вимог при розробці синтетичної методології для цього обмінника аніонів. По-перше, хотіли використовувати переваги методів sol-gel, які дають можливість максимізувати поверхневу енергію доступу фінального продукту (оскільки sol є найбільш гетерогенною системою, відомою на даний час). По-друге, вони намагалися забезпечити велику кількість поверхневих груп OH- шляхом збереження зв'язування води як у міжшаровому просторі, так і у фізично адсорбованому стані в структурі цих LDHs. І, нарешті, вищезазначені вимоги повинні задовольнятися одночасно з тим, щоб матеріал був достатньо міцним і стійким у водних розчинах, що зазвичай досягається за допомогою термічної або гідротермальної обробки. Розробка стратегії синтезу передового обмінника аніонів була успішною, також були обрані найкращі способи обробки гідрогелю або ксерогелю. Метод дає Mg-Al-CO₃ LDHs з надзвичайно високими здатностями до видалення багатьох аніонів.

Порівняння трьох зразків шаруватих подвійних гідроксидів, Mg-Al-CO₃, отриманих за допомогою трьох різних передових синтетичних методів, виявило причини таких виняткових властивостей цих LDHs, отриманих без використання алкоксидних розчинників, згенерованих методом sol-gel. Порівняння з літературою, проведене кілька років пізніше, показало, що це єдиний гідротальцит, який здатний безпосередньо обмінювати свій міжшаровий

карбонат на водні аніони. Інші LDHs в основному використовуються через стадію кальцинування (це призводить до руйнування шарової структури) та їхню подальшу реконструкцію під час контакту з водною фазою, поєднану з функцією видалення аніонів, що відомо як "ефект пам'яті". Маючи такий перспективний матеріал, було доречно вивчити його адсорбційні властивості щодо ClO_4^- , що було зроблено в роботі.

Методи ізотерми адсорбції були отримані при трьох значеннях рН, які близькі до значень рН очищення питної води, що варіюється від 5,5 до 8,5. Дослідження проводилися з дозою адсорбента 2 г (сухої маси) на літр ($\Gamma_{\text{сух}}/\text{л}$) за використання 0,01 н NaCl як опорного електроліту. Температура становила 20 ± 2 °C, а швидкість обертання шейкера - 200 об/хв. Значення рН 5,7 і 8 ($\pm 0,2$) були встановлені за допомогою 0,1 М HCl та 0,1 М NaOH. Початкова концентрація перхлорату коливалась в діапазоні від 25 до 350 мг [Cl]/л. Ємність адсорбції була розрахована за допомогою наступної емпіричної формули:

$$q = \frac{(C_o - C_{\text{eq}})V}{m},$$

де q (мг/гсух) - це кількість аніону, поглинутого на грам адсорбента (суха маса); C_o (мг/л) - початкова концентрація ClO_4^- ; C_{eq} (мг/л) - кінцева (або рівноважна) концентрація аніона у розчині; V (мл) - об'єм розчину; а m (мг) - суха маса адсорбента.

Концентрацію іонів ClO_4^- вимірювали за допомогою методу іонної хроматографії. Дані адсорбції були пристосовані за допомогою трьох відомих моделей (лінійна сорбція, теорії Френдліха та Лангмюра).

Експериментальні ізотерми рівноважної адсорбції при рН 5, 7 і 8. На рис. 3.1 представлені експериментальні дані щодо адсорбційних властивостей досліджених Mg-Al- CO_3 LDHs до ClO_4^- при рН 5, 7 і 8, дані подані у вигляді рівноважних ізотерм. Криві на рис. 1 показують адсорбтивні потужності за класичними одиницями виміру адсорбції комплексних аніонів (мг[Cl]/гсух). Однак, щоб бути послідовними з більшістю статей у літературі, ми також презентуємо ці результати у вигляді мг[ClO_4^-]/гсух, які в графіку відображені як максимальна адсорбція (потужність). Швидкий огляд кривих (рис.3.3.) дозволяє

зробити висновок, що адсорбтивні потужності цього аніонного обмінника є серед найвищих, однак, його афінитет до перхлорату може бути покращений.

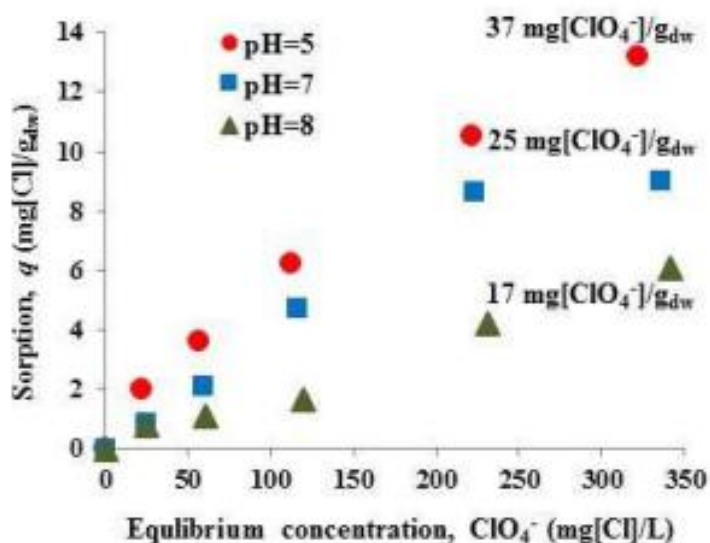


Рис.3.1 Сорбційні властивості хлоратів при різних значеннях рН.

Форма отриманих ізотерм адсорбції не є крутим, що дозволяло б очікувати виняткової ефективності видалення в динамічних умовах адсорбції (у колонках). Високий афінитет адсорбента до адсорбату зазвичай проявляється (і відображається) в крутих ізотермах адсорбції. При підгонці експериментальних даних за трьома моделями: Лінійною, Френдліха і Ленгмюра. Експериментальні криві не можуть бути описані моделлю Ленгмюра, яка зазвичай краще підходить для даних, пов'язаних з механізмом хемосорбції катіонів/аніонів. Ми спробували описати експериментальні дані за допомогою лінійної та френдліхівської теорій. На рис. 3.4. показані результати підгонки експериментальних даних до лінійної моделі адсорбції на основі наступного простого рівняння:

$$q_{eq} = K_{lin} \cdot C_{eq},$$

де q_{eq} - значення рівновагової адсорбції (мг/г); K_{lin} - коефіцієнт лінійної адсорбції (л/г); а C_{eq} - рівноважна концентрація адсорбату (мг/л).

Рівняння Френдліха базується на двох параметрах: константа Френдліха (K_f), яка вказує на афінитет адсорбента до адсорбату, та параметр n , який є характеристикою системи і вказує на силу адсорбції. Для визначення

коефіцієнтів K_f (константи Френдліха) і n (сили адсорбції) використовувалася логарифмічна форма рівняння, побудовуючи залежність $\log q_{eq}$ від C_{eq} :

$$\log q_{eq} = \log K_f + (1/n)\log C_{eq}$$

Дані, отримані в результаті підгонки експериментальних даних за моделями Лінійної та Френдліхівської адсорбції, узагальнені в Таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Параметри з підгонки даних за моделями Лінійної і Френдліхівської адсорбції

№ зразка	рН зразка	Лінійна модель	Теорія Френдліха	
		K_{lin} (L/g)	K_f	n
1	5	0,044	0,211	1,395
2	7	0,031	0,046	1,060
3	8	0,018	0,036	1,167

З таблиці 3.5. можна зробити висновок, що коефіцієнт лінійної моделі поступово зростає (від 0,018 до 0,044), коли рН знижується (від 8 до 5), тоді як результати підгонки за моделлю Френдліха показують, що адсорбція перхлорату є сильнішою при рН 5, ніж при рН 7 та 8. Однак значення інтенсивності адсорбції, розраховане за допомогою моделі Френдліха (n), є більшим за 1 при всіх досліджених значеннях рН, що свідчить про сприятливу адсорбцію. В той же час, коефіцієнт Френдліха є досить низьким, що свідчить про те, що подальше вдосконалення (модифікації або обробки) цього матеріалу можуть бути корисними для збільшення його афінності до ClO_4^- . Підгонка експериментальних даних за цими моделями (Френдліха, лінійної та Ленгмюра) показала, що перхлорат адсорбується цими $Mg-Al-CO_3$ LDHs за фізичним механізмом адсорбції (електростатична взаємодія). Однак висока афінність адсорбента до адсорбату переважно зумовлена хімічним механізмом адсорбції, який очевидно не включає видалення ClO_4^- – цим аніонним обмінником.

Адсорбційна ефективність $Mg-Al-CO_3$ LDHs порівняно з літературними даними та наведено в таблиці 3.6. Перхлорат належить до тих неорганічних аніонів, які важко видаляти методом адсорбції. Отже, дані з літератури щодо його адсорбтивної ефективності на різних адсорбентах та аніонних обмінниках є обмеженими. Деякі дослідження не надають чітких експериментальних умов, тоді як інші дослідження пропонують нереалістичні дані про адсорбцію. Останні

переважно поділяються на дві категорії: ті, що використовують надто низьку дозу адсорбента (<1), і ті, що не показують дані для всього діапазону рН. Якщо доза адсорбента менша за <1 г/л, то виміряні значення адсорбтивної ємності завжди будуть неправильними (завищеними) через те, що це значення знаходиться у знаменнику у формулі розрахунку адсорбції (див. формулу (1)). Адсорбція характеризує здатність одного грама адсорбента видаляти іони/молекули з одного літра адсорбата.

Десятиліття тому «звичайна» доза адсорбента становила близько 10-20 г/л: це був період, коли ще не були розроблені високоселективні синтетичні іонні обмінники, дослідники в основному використовували природні матеріали. Протягом останніх десятиліть, доза адсорбента 2 г/л є найбільш прийнятною, оскільки часто це є мінімальна кількість матеріалу у партії, що дає плато на залежності адсорбтивної ємності від дози адсорбента. Однак, деякі роботи повідомляли про дозу адсорбента 0,5, 0,1 або навіть 0,02 г/л.

У порівнянні з літературними даними, Mg-Al-CO₃ LDHs показують високу адсорбтивну потужність щодо перхлорату. Незважаючи на те, що LDHs не досягають найвищих значень адсорбції, їх афінність до перхлорату може бути покращена шляхом подальших модифікацій або обробки матеріалу. З урахуванням результатів моделювання, можна стверджувати, що механізм адсорбції перхлорату на Mg-Al-CO₃ LDHs є фізичним, з електростатичною взаємодією між матеріалом та іоном. Однак, висока афінність адсорбента до адсорбату переважно пов'язана з хемосорбційним механізмом, який, очевидно, не включає видалення перхлорату цим аніонним обмінником. У таблиці 3.6. наведені дані про адсорбтивні властивості різних матеріалів щодо перхлорату.

Що стосується впливу рН, відомо, що типовим явищем при адсорбції аніонів є зниження адсорбції при збільшенні значень рН, що частково зумовлено конкуренцією між неорганічними аніонами та OH⁻ у розчині. Зазвичай адсорбція неорганічних аніонів при $\text{pH} \geq 7$ набагато нижча, ніж при $\text{pH} < 7$, а в лужних розчинах може наближатися до нуля. Тому багато досліджень повідомляють результати, зібрані тільки при кислотних значеннях рН. Іншою поширеною проблемою є те, що точні експериментальні умови не вказуються; наприклад,

може бути зазначена кількість адсорбенту та не розголошується об'єм адсорбату, до якого він був доданий.

Таблиці 3.6.

Дані про адсорбтивні властивості різних матеріалів щодо перхлорату

Adsorbent	q, (mg/g) mg[ClO ₄]/g	pH	Ads. dose	Ref.	Comments
Mg–Al–CO ₃ LDHs	37 25 17	5 7 8	2	this work	Provides realistic data at pH of purifying drinking water and an adsorbent dose of >1 g/L
Granular activated carbon	~30	3	0.5	[6]	pH is very low which suggests low adsorption at higher pH values. Dose is higher than 1 g/L which indicates much lower adsorption at dose of >1 g/L
Modified inorganic-bentonites	~10	–	–	[7]	–
Granular ferric hydroxide, Fe ₂ O ₃	~20	6.0–6.5	–	[8]	Data are comparable to this work
Aluminum-based drinking-water treatment residual	–	–	–	[9]	No data on adsorptive capacity in mg/g presented, only in % with hidden experimental conditions
Graphene	0.024	–	–	[10]	At initial perchlorate concentration of 2 mg/L. Very different experimental conditions. Impossible to compare
Granular activated carbon modified with cetyltrimethyl ammonium chloride	~20	–	0.1	[11]	Adsorbent dose was 0.1 g/L which results in artificially high adsorptive capacity. These data cannot be used for comparison. Realistic adsorption is expected to be approximately 10 times lower
Cetyltrimethyl ammonium chloride-activated carbon fibers	26.74	Acidic	~0.7	[12]	Authors assumed that adsorptive capacity in alkaline solutions (typical for water treatment conditions) is very low. Adsorbent dose is lower than 1
Calcined Mg/(Al–Fe) hydrotalcite	~5	–	–	[13]	–
Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)	~10	–	–	[14]	–

N.I. Chubar, V.A. Kopilevych

Зразок Mg–Al–CO₃, отриманий за допомогою оригінального безалкогольного методу сол-гель, проявив конкурентоспроможну адсорбцію перхлорату при значеннях рН, близьких до тих, що спостерігаються при очищенні питної води (рН 5,5–8,5), де багато неорганічних адсорбентів показують неприйнятно низьку адсорбцію. Отже, цей матеріал має потенціал як адсорбент для видалення ClO₄[–], проте потрібні експериментальні дослідження для підвищення його адсорбтивної афінності.

Перший фактор модифікації (активації) вихідних Mg–Al–CO₃ LDHs є термічна обробка зразка при температурах 200–600 °С. Головна причина такого покращення полягає у факторі структурної відповідності між адсорбентом та водним аніоном, зміненого термічною обробкою, яка змінює міжшаровий

простір цього шарового неорганічного аніонного обмінника. Крім того, ці Mg-Al-CO₃ LDHs є єдиними шаровими подвійними гідроксидами, які повністю зберігають свою структуру при термічній обробці до 600 °C, тоді як всі інші гідротальцити, відомі з літератури, руйнуються та перетворюються на подвійні оксиди з блоковою структурою. Майбутнє завдання в рамках цієї стратегії - знайти оптимальну температуру термічної обробки (в межах 200-600 °C) цих зразків Mg-Al-CO₃ LDHs, яка збільшить їх афінитет до ClO₄⁻.

Літературні дані (див. Таблицю 3.6.) дозволяють зробити деякі висновки про найкращі адсорбенти для видалення іонів перхлорату. Перше спостереження полягає в тому, що навіть активоване вугілля може видаляти цей неорганічний аніон, ClO₄⁻. Гранульоване активоване вугілля зазвичай виробляють при дуже високих температурах і воно не може бути високогідратованим матеріалом, необхідним для видалення більшості неорганічних аніонів. Водночас перхлорат є найменш гідратованим аніоном. Зразки Mg-Al-CO₃ LDHs є найбільш гідратованими, відомими на сьогоднішній день. Можливо, зменшення гідратації за рахунок термічної обробки Mg-Al-CO₃ LDHs значно збільшить їх адсорбтивні властивості щодо ClO₄⁻. Дані з літератури та Таблиця 2 також вказують на те, що вугілля або неорганічні адсорбенти, модифіковані органічними молекулами, можуть слугувати конкурентоспроможними засобами для видалення ClO₄⁻.

Другий фактор - зміна хімічного складу неорганічного аніонного компонента синтезованого за допомогою золь-гель методу. Цей фактор може бути використаний за допомогою двох можливостей: одна з них - додавання солей Fe на останньому етапі синтезу, що також може збільшити адсорбтивну спроможність щодо ClO₄⁻. Інший спосіб - синтезувати різні шарові подвійні гідроксиди подібної якості (очікуваної від адсорбтивних матеріалів), такі як багатий видами хімічних елементів, фаз і поверхневої хімії, але з різним хімічним складом (Mg-Fe, Mg-Zr, Ca-Fe та ін.). Однак, це є метою майбутніх досліджень.

Розділ 4

НОВІ НАПРЯМКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ХЛОРИДМАГНІЄВИХ РОЗЧИНІВ

4.1 Застосування ХМР

Основними факторами, що характеризують охорону навколишнього середовища під час виробництва гідроксиду магнію «мокрим» способом, є:

- ✓ Споживання енергоресурсів на одиницю продукції, включаючи природний газ.
- ✓ Викиди забруднюючих речовин, що містяться в димових газах, на одиницю продукції.
- ✓ Наявність та ефективність утилізації або очищення водно-сольового розчину на етапі синтезу та промивання гідроксиду магнію.
- ✓ Контроль забруднення повітря (пилові викиди).
- ✓ Вдосконалення етапу упакування готової продукції.

Основними факторами, що характеризують стійкий розвиток виробництва гідроксиду магнію "мокрим" способом є:

- Наявність і близькість розташування родовищ високоякісного бішофіту з метою збереження резервів на протязі 40-50 років та забезпечення постачання сировини для виробництва.
- Наявність, транспортних витрат, собівартість та якість другого сировинного компонента - гідроксиду натрію.

4.1.1. Види хлориду магнію.

Хлорид магнію (хлористий магній, бішофіт, $MgCl_2$) є досить поширеною та важливою сполукою магнію, яка використовується в промисловості для виробництва металічного магнію, магнезійних в'язучих, протижелезних матеріалів, у будівельній, хімічній, харчовій, фармацевтичній, нафтово- і газовидобувній та інших галузях промисловості. Безвоний хлорид магнію має безбарвні кристали. Температура плавлення хлориду магнію становить 713 °С, температура кипіння - 1412 °С, густина при 20 °С - 2,316 г/см³, розчинність у воді при 20 °С - 35,3 мас. %. Ангідрит хлориду магнію є дуже гігроскопічним і легко утворює кристалогідрати з 1, 2, 4, 6, 8 і 12 молекулами води. У діапазоні

температур від мінус 3,4 до 116,7 °С стійкий шестиводний кристалогідрат хлориду магнію - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, також відомий під назвою "бішофіт" (гексагідрат хлориду магнію).

На даний час виробляється два основних типи хлориду магнію, які відрізняються агрегатним станом та масовою часткою хлориду магнію:

- ✓ Розчин хлориду магнію (бішофіту) з масовою часткою хлориду магнію в межах 30% - 34,5%. Зазвичай це продукт підземного розчинення бішофіту;
- ✓ Твердий (лусковий або гранульований) гексагідрат хлориду магнію (далі - твердий хлорид магнію), який є шестиводним кристалогідратом хлориду магнію - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Розчину хлориду магнію (бішофіту) отримують підземним розчинення мінералу бішофіту з відповідних покладів. При цьому формується і виділяється за допомогою свердловин до глибини 1,5 км водний розчин хлориду магнію з масовою часткою основної речовини не менше 30 %, зазвичай з масовою часткою MgCl_2 в межах 30,0% - 34,0%. Отриманий водний розчин хлориду магнію характеризується щільністю в межах 1,28-1,34 г/см³ при 20 °С і представляє собою відносно в'язку прозору рідину від трохи сірого або безбарвного до жовтуватого кольору.

Оскільки отримання водного розчину хлориду магнію методом підземного вимивання не пов'язане з використанням специфічного технологічного обладнання і представляє собою просте розчинення мінералу бішофіту у воді та транспортування (відкачування) утвореного розчину на поверхню (тобто є єдиною технологічною циклічною видобувною операцією мінеральної сировини), то відповідно не розглядаються процеси виробництва водних розчинів хлориду магнію різної концентрації.

Твердий хлорид магнію, який використовується в різних галузях промисловості, виробляють шляхом випаровування водного розчину хлориду магнію з отриманням шестиводного кристалогідрата хлориду магнію (бішофіту), який має температуру плавлення орієнтовно 116 °С. На сьогодні виробляється хлорид магнію з назвою "бішофіт (магній хлористий)". Технічні характеристики цього продукту наведені в таблиці 4.1.

Технічні показники бішофіту згідно ТУ 2152-002-93524115—2010.

Найменування показника	Значення
Зовнішній вигляд	Гранули (лусочки) від білого до світло-сірого кольору з відтінками від жовтуватого до світло-сірого
Відсотковий вміст іонів магнію (Mg^{2+}), %, не менше у перерахунку на $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менше	11,8 97,0
Відсотковий вміст хлористого кальцію у перерахунку на оксид кальцію (CaO), %, не більше	0,1
Відсотковий вміст іонів лужних металів ($Na^+ + K^+$), %, не більше.	0,8
Відсотковий вміст нерозчинного у воді залишку, %, не більше	0,2

4.1.3 Виробництво магнезіальних бетонів.

Хлорид магнію використовується для виготовлення магнезіальних цементів (Сореля), магнезіальних бетонів та добавок до бетону. У цій галузі головним чином застосовується технічний чистий хлорид магнію (згідно ТУ 2152-001-53561075—02, [13]) та розчин бішофіту. Хлорид магнію головним чином використовується для виготовлення:

- наливних бетонних підлог;
- вогнетривких бетонів;
- вогнетривких та протизмерзаючих добавок до бетону.

Магнезіальні бетони мають високу міцність, не пиляються, мають антистатичні властивості, але не отримали значного поширення через те, що при тривалому контакті з водою частково руйнуються. З точки зору технології використання практично немає відмінностей у застосуванні твердого хлориду

магнію та розчину бішофіту. Підприємства, що використовують розчин бішофіту у цьому виробництві, можуть без значних змін технології перейти на хлорид магнію. У споживанні хлориду магнію спостерігається певна сезонність: в зимовий період обсяги використання хлориду магнію незначно знижуються, причому підприємства, що використовують рідкий (розчин) та твердий хлорид магнію, у зимовий період надають перевагу використанню розчину бішофіту, оскільки для використання твердого хлориду магнію необхідно його розчинення в теплій воді.

4.1.4. Виробництво фібролітових панелей

Фібролітові панелі — це універсальний багатофункціональний будівельний матеріал, виготовлений з деревної шерсті та магнезійного цементу. Панелі використовують як опалубку, що дозволяє знизити собівартість будівельно-монтажних робіт практично в 3 рази. У комбінації з іншими матеріалами фіброліт застосовують при економічному і швидкому методі будівництва недорогих будинків (плит). Зазвичай фіброліт використовують з дерев'яними, металевими або бетонними каркасами, в яких він відіграє роль зовнішніх стін і перегородок.

4.1.5. Застосування в якості добавки, що передусь змерзанню вантажів і для завантаження пилу

Хлорид магнію застосовується для:

- зменшення пилу на промислових об'єктах (шахти, кар'єри і т. д.);
- обробка пилячих і змерзаючих вантажів перед їх зберіганням, транспортуванням;
- зниження пилеутворення на ґрунтових дорогах (стабілізація ґрунту).

На даний час хлорид магнію як засіб для попередження пилового забруднення практично не застосовується. На початку 1990-х років розчин бішофіту використовували для завантаження пилу при видобутку вугілля. Для зниження пилу і стабілізації ґрунту на ґрунтових дорогах хлорид магнію в даний час практично не застосовується.

Хлорид магнію - ідеальний реагент проти змерзання сипучих (насипних) вантажів, найбільш часто його застосовують при транспортуванні вугілля та залізно-рудних концентратів у зимовий період.

4.1.6. Медицина

Твердий хлорид магнію в медицині використовується для приготування гемодіалізних розчинів (для промивання нирок, апаратів). Хлорид магнію такої якості не виробляється, його імпортують.

4.2. Застосування магній оксиду.

4.2.1. Застосування оксиду магнію

Основною сферою застосування оксиду магнію є виробництво вогнетривких матеріалів, при цьому близько 65 % усього виробленого магнезії використовується у виробництві сталі, 15 % — у цементній промисловості, 7 % — у виробництві вогнетривів іншого (спеціального) призначення та близько 13 % магнезії використовується в інших сферах. Така сфера застосування нараховується понад 80, і в цілому вони ставляться до застосування обпаленої каустичної магнезії.

Основними сферами застосування обпаленої каустичної магнезії є:

- будівельна промисловість, зокрема для покриття підлог і теплоізоляції;
- виробництво трансформаторної сталі, включаючи обробку шлаку;
- виробництво гумових виробів;
- сільськогосподарське виробництво, зокрема використання як добриво;
- виробництво целюлози, паперу, хімічних і фармацевтичних препаратів, вогнестійких матеріалів і композицій;
- хімічна, фармацевтична, харчова та інші галузі промисловості.

Мертво обпалена магнезія в основному застосовується у виробництві різноманітних вогнетривких матеріалів, зокрема у галузях промисловості:

- виробництво сталі, у електродугових печах, конвертерах, при транспортуванні розплавленого металу;
- виробництво цементу, наприклад, на виході з печей з вихідним теплообмінником, в печах і холодильниках;

- виробництво вапна, зокрема на вході до печей обпалювання вапняку;
- скляне виробництво;

Плавлену магнезю, або периклаз, застосовують лише у виробництві високоякісних спеціальних вогнетривких матеріалів та в атомній енергетиці.

Основні сфери застосування оксиду магнію представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Основні сфери застосування MgO

Область застосування	Опис застосування
Виробництво вогнетривів	Виробництво вогнетривів для скляної, цементної, металургійної промисловості
Виробництво гумотехнічних виробів і синтетичних каучуків	Використання в якості наповнювача і вулканізуючого компонента гумових сумішей
Металургія	Виробництво трансформаторних сталей
Нафто- та газодобувна галузь	Добавка до бурових розчинів
Харчова промисловість	Харчова добавка E530 - емульгатор
Виробництво хімічних реактивів, хімічна промисловість	Виробництво чистих та високочистих хімічних речовин, реактивів
Парфумерія, медицина, фармацевтична промисловість	Як компонент лікарських та косметичних засобів, антацидного середовища.
Гальванічні виробництва	Для формування та нанесення спеціальних покриттів
Інші сфери застосування: шкіряна, електронна промисловість, охорона навколишнього середовища	Атомна енергетика, електронна промисловість, шкіряна промисловість (дублення шкіри), охорона навколишнього середовища (очищення води та викидів)

Найбільшими споживачами оксиду магнію є металургійна промисловість, виробництво вогнетривких матеріалів, виробництво гумотехнічних виробів, промисловість будівельних матеріалів, хімічна галузь.

У 2009 році через фінансову кризу відбулося зниження споживання оксиду магнію, насамперед як добавка до бурових розчинів (внаслідок зниження обсягів бурових робіт). У решті сфер зниження споживання оксиду магнію відбулося незначно. Надалі прогнозується незначне зростання споживання на рівні 3 – 5% на рік.

4.3. Застосування магній гідроксиду.

4.3.1. Природний гідроксид магнію (брусит)

Продукти на основі природного гідроксиду магнію (бруситу), як правило, характеризуються масовою часткою основної речовини у межах 92 - 95%. Виробництво їх здійснюється шляхом підготовки, подрібнення та фракціонування природного мінералу бруситу. Товарні продукти на основі бруситу виготовляють і постачають як у "чистому" (необробленому, подрібненому) вигляді, так і у вигляді поверхнево оброблених спеціальними модифікованих добавками марок бруситу. Такий спосіб виробництва гідроксиду магнію називається "сухим" способом і характеризується тим, що якість і характеристики товарного продукту безпосередньо залежать від якості початкової мінеральної сировини - бруситу. У цьому довіднику НДТ цей метод детально не розглядається через відсутність необхідної та достатньої інформації для опису методу виробництва (технології) та оцінки його впливу на навколишнє середовище.

4.3.2 Синтетичний гідроксид магнію

Синтетичний гідроксид магнію отримують "мокрим" способом, який полягає в реакції водних розчинів хлориду магнію та гідроксиду натрію з подальшим осадженням, фільтрацією, промиванням, сушінням та подрібненням гідроксиду магнію. Для отримання різних марок синтетичного гідроксиду магнію утворювана на стадії синтезу або промивання суспензія гідроксиду магнію піддається спеціальній обробці - автоклавуванню - з метою досягнення певної дисперсності та питомої поверхні цільового продукту. Крім того, на стадіях

сушіння або подрібнення може проводитися поверхнева обробка (модифікація) синтетичного гідроксиду магнію. Синтетичний гідроксид магнію порівняно з природним бруситом має наступні технічні та споживчі переваги:

- вища температура початку розкладання $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у природного $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- відсутність небажаних домішок;
- вища ступінь білосніжності;
- можливість варіювання питомої поверхні (активності) і дисперсності частинок у процесі синтезу гідроксиду магнію.

4.3.4 Застосування гідроксиду магнію

Гідроксид магнію застосовується в декількох галузях промисловості, основні з яких наведені в таблиці 4.3. Найважливіші галузі застосування гідроксиду магнію - це виробництво негорючих дротів і кабелів (автомобільні та безгалогенові силові кабелі), покрівельних листів. Інші сфери застосування мають вторинне значення (електротехніка і електроніка (корпуси, з'єднувальні елементи), кабельні канали, профілі, труби, транспортні контейнери). Залежно від застосування використовуються різні марки - починаючи з дешевого подрібненого природного брусита і закінчуючи високоякісним поверхнево обробленим гідроксидом магнію.

Гідроксид магнію, який застосовується у виробництві автомобільних дротів і кабелів, зазвичай є високоякісним поверхнево обробленим продуктом. Це характерно для японських виробників автомобілів, таких як Toyota, які використовують марки Kisuma і Magnifin. Німецькі виробники автомобілів також будуть використовувати ці сорти, як тільки традиційні ПВХ-композиції будуть замінені композиціями з вищою термостабільністю. Французькі виробники автомобілів PSA і Renault уже використовують композиції кабелів і дротів, на основі гідроксиду магнію, але вони мають меншу якість і базуються на дешевому подрібненому бруситі, покритому стеаратами, який виробляється компанією Sima в Італії і використовується в кабельній продукції компанією Prysmian (раніше - Pirelli).

Основні галузі застосування $Mg(OH)_2$

Галузь застосування	Опис застосування
Виробництво вогнестійких полімерних композицій, лаків, фарб, пластиків	Як наповнювач, антипірен для полімерних матеріалів, лаків, фарб, пластикатів
Харчова промисловість	Як харчової добавки E528; емульгатора, регулятора кислотності; при виробництві цукру
Виробництво хімічних реактивів, хімічна промисловість	Для виробництва чистих та високочистих хімічних речовин, реактивів, оксиду магнію
Медицина, косметична, фармацевтична промисловість	Як компонента лікарських засобів, та косметичних засобів; антацидний засіб
Інші сфери застосування (охорона довкілля)	Використання як флокулянта для очищення природних та стічних вод

Безгалогенові силові кабелі застосовуються в специфічних сферах, таких як атомні електростанції, військово-морський флот, центри обробки даних, а також все більше в загальнодоступних будівлях. Однак, основні використовувані композиції базуються на зшитому поліетилені/гідроксиді алюмінію, а не на поліпропілені/гідроксиді магнію. Використання гідроксиду магнію все ще досить низьке порівняно з використанням тригідрата алюмінію.

Для силових кабелів, що використовуються в Європі та замінять ПВХ-кабелі у зв'язку з новими вимогами до кислотності, можуть бути менші вимоги щодо якості. У майбутньому також можуть бути використані більш економічні композиції на основі гідроокису алюмінію чи розмеленого гідроксиду магнію. Зокрема, ринок використання гідроксиду магнію в поліамідах для електротехніки та електроніки все ще досить малий. Це пояснюється великою різноманітністю антипіренових композицій, заснованих на галогенових (бромованих, хлорованих) і безгалогенових (фосфорних, азотистих,

неорганічних) компаундах, які часто вимагають легшої обробки, меншого завантаження і дешевші.

В потенційних сферах застосування гідроксиду магнію як ефективної заміни тригідрату алюмінію найбільш перспективною наразі є сфера виробництва кабельних пластифікаторів на основі полівінілхлориду (ПВХ). Зростають обсяги використання негорючих кабельних виробів замість звичайних "горючих" кабелів як на спеціальних об'єктах, наприклад, на атомних станціях, в метрополітені, шахтах, так і на інших відповідальних промислових об'єктах. У подальшому збільшення споживання гідроксиду магнію в кабельних пластифікаторах буде пов'язано з посиленням вимог щодо пожежної безпеки згідно з для кабельної та іншої продукції, що застосовується в громадських, офісних та житлових будівлях, а також у дитячих садках та школах.

Прогнозований темп зростання потенційного споживання гідроксиду магнію складатиме в середньому 10 % на рік.

Гідроксид магнію позиціонується як високоякісна заміна тригідрату алюмінію (гідроксиду алюмінію), при цьому використання гідроксиду магнію має кілька переваг порівняно з гідроксидом алюмінію:

- Процес розкладання є ендотермічним і супроводжується поглинанням тепла - до 1373 кДж/г, що трохи вище (на 17%), ніж у гідроксиду алюмінію. Це сприяє зменшенню термічного розкладу пластмаси.
- Температурна деструкція (розкладання) гідроксиду магнію відбувається в інтервалі 330 °C - 450 °C з виділенням кристалізаційної вологи (до 31 мас. %), у гідроксиду алюмінію температурна деструкція відбувається до 220 °C.
- Білий колір, пластинчаста форма частинок, низька абразивність, регульована дисперсність - ці показники значно кращі, ніж у гідроксиду алюмінію.

ВИСНОВКИ

1. В роботі проведено огляд щодо пошуку умов отримання та застосування шаруватих подвійних гідроксидів (LDH) з різними розмірами частинок (від нм до мікрметра) і контрольованим складом.
2. В результаті досліджень узагальнено та систематизовано основні принципи і методи синтезу неорганічних функціональних матеріалів із заздалегідь відомими властивостями для поглинання органічних та неорганічних забруднювачів різної природи, складу з об'єктів навколишнього середовища.
3. Науково обґрунтовано і досліджено принципову можливість застосування шаруватих подвійних гідроксидів магнію для ефективного очищення від різних форм забруднювачів.
4. Проаналізовано можливості застосування хлормагнієвих розчинів для одержання гідроксиду магнію та шаруватих подвійних гідроксидів.
5. Зроблено огляд сучасних напрямків використання і сфер застосування оксиду та гідроксиду магнію, як продуктів переробки хлоридмагнієвих розчинів.

